

Film or film tube made from casein, process for the production thereof, and the use thereof

Publication number: DE4309528 (A1)

Publication date: 1994-09-29

Inventor(s): METZGER WOLFGANG [DE] +

Applicant(s): METZGER WOLFGANG [DE] +

Classification:



- **international:** **A22C13/00; B65D65/46; C08J5/18; C08L89/00; A22C13/00; B65D65/46; C08J5/18; C08L89/00;** (IPC1-7): C08J3/18; C08L89/00; A22C13/00; B32B9/06; B65D65/46; C08J3/24; C08J5/18; C09J7/02

- **European:** A22C13/00D; B65D65/46C; C08J5/18; C08L89/00B


Application number: DE19934309528 19930324

Priority number(s): DE19934309528 19930324; US19950534457 19950927

Also published as:

 DE4309528 (C2)
 US5681517 (A)

Cited documents:

 US5019403 (A)
 US4666750 (A)
 US4002485 (A)
 EP0502431 (A1)
 EP0400484 (A1)

Abstract of DE 4309528 (A1)

The invention relates to a process for the production of a film or film tube made from casein by a) mixing an aqueous solution containing at least one partially volatile carboxylic acid, at least one plasticiser and demineralised water, with casein, and allowing the mixture to swell; b) shaping the swollen mixture obtained in a) at temperatures of from 60 DEG C to 100 DEG C to give a film or a film tube; c) solidifying the film or film tube by treatment with an aqueous curing solution and, if necessary, by cold smoking; d) drying the film or film tube. Films and film tubes obtainable by the novel process have excellent packaging properties and are biodegradable.; They are particularly suitable for use as edible casings for sausage products, packaging material for non-hygroscopic, pulverulent or fat-containing products, and for tablets and aroma-containing dry products, in the production of seed tapes and adhesive tapes and for the lamination of paper.

.....
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 09 528 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
C 08 L 89/00
C 08 J 5/18
C 08 J 3/24
C 09 J 7/02
B 32 B 9/06
B 65 D 65/46
A 22 C 13/00
// C 08 J 3/18

⑳ Aktenzeichen: P 43 09 528.3
㉔ Anmeldetag: 24. 3. 93
㉔③ Offenlegungstag: 29. 9. 94

DE 43 09 528 A 1

⑦① Anmelder:
Metzger, Wolfgang, 99425 Weimar, DE

⑦④ Vertreter:
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ehnold, A.,
Dipl.-Ing.; Schuster, T., Dipl.-Phys.; Goldbach, K.,
Dipl.-Ing.Dr.-Ing.; Aufenanger, M., Dipl.-Ing.;
Klitzsch, G., Dipl.-Ing.; Vogelsang-Wenke, H.,
Dipl.-Chem. Dipl.-Biol.Univ. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,
80538 München

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Folie oder Folienschlauch aus Casein, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Folie oder eines Folienschlauches aus Casein durch

- Vermischen einer wäßrigen Lösung, enthaltend mindestens eine teilweise flüchtige Carbonsäure, mindestens einen Weichmacher sowie entionisiertes Wasser, mit Casein, und Quellenlassen der Mischung;
- Verformen der in a) enthaltenen gequollenen Mischung bei Temperaturen von 60°C bis 100°C zu einer Folie oder einem Folienschlauch;
- Verfestigen der Folie oder des Folienschlauchs durch Behandeln mit einer wäßrigen Härtungslösung und gegebenenfalls durch kalte Räucherung; und
- Trocknen der Folie oder des Folienschlauchs.

Folien bzw. Folienschläuche, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich sind, weisen ausgezeichnete Verpackungseigenschaften auf und sind biologisch abbaubar. Sie sind insbesondere geeignet zur Verwendung als eßbare Darmhülle von Wurstwaren, Verpackungsmaterial für nicht-hygroskopische, pulverige oder fetthaltige Produkte, sowie für Tabletten und aromahaltige trockene Produkte, bei der Herstellung von Samenbändern und Klebebändern und zur Kaschierung von Papier.

DE 43 09 528 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie oder einen Folienschlauch aus Casein, ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung als Verpackungsmaterial.

Folien werden in vielen Wirtschaftsbereichen verwendet, wie für Abdichtungszwecke, als elektrische Isolierungen, Trägermaterialien für funktionelle Schichten und insbesondere als Verpackung. Als Verpackungsmaterial dienen Folien sowohl für Nahrungs- und Genußmittel als auch für Non-Food-Artikel. Hierbei werden vor allem Säcke, Beutel, Tuben und Kissen aus Flach- oder Schlauchfolien hergestellt, und Dosen, Becher und Schalen aus dickeren Folien im Tiefziehverfahren. Auch als Schrumpffolie, Skin-Verpackung oder auch nur als Banderole oder Aufreißband werden Folien vielfältig verwendet (Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 11, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1976, 2. Auflage).

Folien können aus einer Vielzahl von Rohstoffen gefertigt werden, wie beispielsweise aus Zellulosehydrat (Zellophan), Zelluloseestern organischer Monocarbonsäuren, Polyethylen niedriger Dichte, Polypropylen, Polyisobutylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid (Hart-PVC-Folien und Weich-PVC-Folien), Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polytetrahalogenethylen, Polymethylmethacrylat, Polyamid, Polyester, Polycarbonat, Polysulfon und Polyimid. Die Eigenschaften dieser Folien sind unterschiedlich, weswegen sie auch zur Verpackung von verschiedensten Artikeln unter verschiedensten Bedingungen eingesetzt werden. Somit ist z. B. unbehandeltes Zellophan glasklar, glänzend, sehr wasserdampfdurchlässig, unbeständig gegen Wasser, aber beständig gegen Fett und Öl, nicht siegelbar, klebbar, geruchs- und geschmacksneutral. Zellophan ist zur Nahrungsmittelverpackung nach dem Lebensmittelgesetz zugelassen und wird insbesondere dort verwendet, wo gegen Staub und Berührung geschützt werden soll. Andererseits sind Weich-PVC-Folien unter anderem ein- und weiterreißfest, prägnant, beständig gegen die meisten anorganischen und organischen Chemikalien, in hohem Maß alterungsbeständig, weitgehend wasser-, licht- und wetterbeständig, und sie besitzen eine geringe Gas- und Wasserdampfdurchlässigkeit. Weich-PVC-Folien sind deshalb vor allem zur Verwendung als Verpackungsfolien, Baufolien, Abdeckfolien und zur Veredelung von Holzoberflächen geeignet.

Die Herstellungsverfahren für solche Folien können grundsätzlich in zwei Verfahrensgruppen eingeteilt werden:

Herstellung durch Gieß- und Spinnverfahren einerseits und Herstellung durch thermoplastische Verfahren andererseits. Beim Gieß- und Spinnverfahren werden die Rohstoffe in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und durch eine schlitzförmige Düse in die Folienform gebracht. Bei der thermoplastischen Verformung wird das Ausgangsmaterial im plastischen Zustand in der Wärme unter Aufbringung von Kräften in die Folienform gebracht. Dies kann durch Walzen, Spritzen, Blasen, Schmelzen und Recken geschehen. Die thermoplastische Verformung ist vorteilhaft, da sie zur Herstellung von Folien jeglicher Dicke, vor allem für sehr dünne Folien, geeignet ist. Eine thermoplastische Verformung ist dann möglich, wenn die verwendeten Rohstoffe zwischen Raumtemperatur und ihrer Zersetzungstemperatur einen genügend breiten plastischen Zustand durchlaufen oder sich aus der Schmelze verarbeiten lassen.

Einzelheiten der Folienherstellung durch thermoplastische Verformung sind in Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 11, Seite 675—677, Verlag Chemie Weinheim/Bergstraße, 1976, 4. Auflage, beschrieben.

Unter dem Gesichtspunkt des Umweltschutzes wird heute eine Verringerung des Anteils von Folien im Müll angestrebt. Der gewichtsmäßige Anteil von Folien im Hausmüll beträgt ca. 1 bis 2%. Vor allem in jüngster Zeit wurde es daher versucht, Folien aus synthetischen und/oder umweltschädlichen Rohstoffen durch biologisch abbaubare Folien, vorzugsweise auf Basis eines Naturprodukts, zu ersetzen. Eine Verpackung für Nahrungs- und Genußmittel aus verrottbarem, porösem Material ist beispielsweise aus der DE-A-36 43 199 bekannt. Hierbei sind an mindestens einem Teil der Innenwandung der Verpackung zur Abdichtung mindestens zwei verschiedene Imprägnierungen auf Fettbasis vorgesehen, von denen mindestens eine eine Grundierung und mindestens eine andere eine geschlossene Deckglasur ist, wobei mindestens eine Deckglasur frei von Saccharose ist. Bei einer speziellen Ausführungsform enthält die Deckglasur einen feinteiligen Feststoff, der mindestens teilweise aus Casein bestehen kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Folienmaterials, das als Hauptbestandteil einen natürlichen und ökologisch unbedenklichen Stoff enthält, das biologisch abbaubar ist und zur Verwendung als Verpackungsmaterial im weitesten Sinne geeignet ist, zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Verfahren zur Herstellung einer Folie oder eines Folienschlauchs aus Casein gelöst, das **dadurch gekennzeichnet** ist, daß es die folgenden Stufen umfaßt:

- a) Vermischen einer wäßrigen Lösung, enthaltend mindestens eine teilweise flüchtige Carbonsäure, mindestens einen Weichmacher sowie entionisiertes Wasser, mit Casein, und Quellenlassen der Mischung;
- b) Verformen der in a) erhaltenen gequollenen Mischung bei Temperaturen von 60°C bis 100°C zu einer Folie oder einem Folienschlauch;
- c) Verfestigen der Folie oder des Folienschlauchs durch Behandeln mit einer wäßrigen Härtungslösung und gegebenenfalls durch kalte Räucherung; und
- d) Trocknen der Folie oder des Folienschlauchs.

Casein ist wichtigster Eiweiß-Bestandteil der Milch und leicht erhältlich, indem man Milch bis auf einen Fettgehalt von 0,05 bis 0,2% entrahmt, die auf 45°C vorgewärmte Milch mit Säuren (Schwefelsäure, Milchsäure, Salzsäure) vermischt, und auf einen pH-Wert von 4,6 (isoelektrischer Punkt des Caseins) einstellt, worauf das Casein (Säurecasein) gerinnt und somit abtrennbar ist. Labcasein wird mit Labfermenten bei etwa 35 bis 37°C, oft unter Zusatz von Calciumchlorid, gefällt. Nach Trennung der festen von den flüssigen Bestandteilen (Molke) wird das Casein verschiedenen Wasch- und Trocknungsvorgängen durch Abpressen unterworfen und schließlich bei 50 bis 80°C getrocknet, bis der Wassergehalt auf weniger als 10% abgesunken ist. Unter Verwendung dieses Verfahrens kann beispielsweise aus 30 l Magermilch ca. 1 kg Casein gewonnen werden. Einzelheiten der Caseinherstellung bzw. -gewinnung sind in Ind. Ing. Chem. 44, 1257—1268 (1952) beschrieben. Somit ist Casein als Ausgangsmaterial für das erfindungs-

gemäße Verfahren allgemein verfügbar.

Für die vorliegende Erfindung ist sowohl Säure- als auch Labcasein geeignet.

Es ist bevorzugt, daß als Casein Caseinpulver mit einer Korngröße von 0,1 bis 1 mm, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 mm verwendet wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist es weiterhin einen Wassergehalt von 10 bis 12% auf.

Die wäßrige Lösung, enthaltend mindestens eine teilweise flüchtige Carbonsäure, mindestens einen Weichmacher, sowie entionisiertes Wasser, die mit Casein in Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens vermischt wird, enthält als Carbonsäure vorzugsweise Essigsäure, Ameisensäure und/oder Propionsäure, wobei Essigsäure besonders bevorzugt verwendet wird. Als Weichmacher wird beispielsweise ein Polyalkohol, vorzugsweise Glycerin, verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die wäßrige Lösung 21 bis 100 g Carbonsäure(n), 100 bis 300 g Weichmacher und 400 bis 500 g entionisiertes Wasser, pro 1000 g Casein. Temperaturen von 0 bis 20°C für die wäßrige Lösung sind besonders geeignet.

Beim Vermischen der wäßrigen Lösung mit Casein gemäß Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorteilhaft, wenn Casein in einem bewegten Zustand gehalten wird. Dies kann beispielsweise durch Rühren von Caseinpulver in einer Mischtrommel oder Aufbringen von Casein auf ein bewegtes Förderband, während die wäßrige Lösung aufgesprüht wird, geschehen.

Die erhaltene Mischung aus Casein und der wäßrigen Lösung wird in Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens 30 bis 90 min, vorzugsweise etwa 60 min, quellengelassen. Anschließend wird die gequollene Vermischung bei Temperaturen von 60°C bis 100°C, vorzugsweise 80 bis 90°C, zu einer Folie oder einem Folienschlauch verformt. Hierfür ist es bevorzugt, die gequollene Mischung durch einen Spalt beliebiger Dicke, je nach Verwendungszweck der erhaltenen Folie, zu extrudieren. Beispielsweise können am Extruder Wandstärken für ebene Folien von 0,1 bis 1 mm und für Folienschläuche von 0,1 bis 0,3 mm eingestellt werden.

Das Verfestigen der in Stufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Folie bzw. des Folienschlauchs erfolgt in Stufe c) des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Behandlung mit einer wäßrigen Härtungslösung und ggf. durch kalte Räucherung. Die folgenden zwei wäßrigen Härtungslösungen sind hierbei bevorzugt: Eine wäßrige Lösung, enthaltend entionisiertes Wasser, Ammoniumhydroxid, Calciumacetat und mindestens einen Gerbstoff; eine wäßrige Lösung, enthaltend entionisiertes Wasser, Ammoniumhydroxid und Calciumacetat. Da die letztere keinen Gerbstoff enthält, ist bei der Verfestigung der Folie bzw. des Folienschlauchs eine anschließende kalte Räucherung der Folie bzw. des Folienschlauchs erforderlich.

Als wäßrige Härtungslösung, umfassend den Gerbstoff, eignet sich insbesondere eine wäßrige Lösung, die 3 bis 6 Gew.-% 30%iges Ammoniumhydroxid, 2 bis 6 Gew.-% Calciumacetat und 2 bis 5 Gew.-% Gerbstoff enthält. Erfindungsgemäß bevorzugte Gerbstoffe sind Glutardialdehyd, Alaun, vorzugsweise Kaliumaluminiumbisulfat, und pflanzliche Gerbstoffe, wie vorzugsweise Tannine. Diese können einzeln oder als Gemisch daraus verwendet werden.

Sowohl der wäßrigen Härtungslösung, umfassend einen Gerbstoff, als auch der wäßrigen Härtungslösung ohne Gerbstoff, kann Glycerin und Calciumhydroxid zugesetzt sein. Es ist bevorzugt, daß Glycerin in einer

Menge von 5 bis 15 Gew.-% der wäßrigen Härtungslösung und Calciumhydroxid in einer Menge von 0,05 bis 0,1 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-%, zugefügt wird. Jede der wäßrigen Härtungslösungen wird bevorzugt mit einer Temperatur von nicht mehr als 30°C, insbesondere von 0 bis etwa 5°C, verwendet.

Um beim Trocknen der Folie in Stufe d) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine durch die sich während des Trocknungsprozesses aufbauende Spannung eventuell verursachte Verformung bzw. ein Wellen zu verhindern, wird die Folie während des Trocknens vorzugsweise auf ein Edelstahlband aufgebracht. Weiterhin erfolgt durch das Aufbringen der Folie auf Edelstahlband eine Art Nachrecken, die zu einer noch besseren Verfestigung der Folie führt.

Es ist bevorzugt, die Trocknung in Stufe d) bis zu einem Wassergehalt von 20 bis 25% der Folie bzw. des Folienschlauchs durchzuführen.

Bevorzugt wird die ebene Folie mit einer Wandstärke von 0,1 bis 1 mm und der Folienschlauch mit einer Wandstärke von 0,1 bis 0,3 mm mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Folien oder Folienschläuche aus Casein sind insbesondere durch eine hohe Festigkeit sowie biologische Abbaubarkeit gekennzeichnet. Weiterhin weisen die Folien bzw. Folienschläuche eine gute Transparenz auf und sie können einseitig verschweißt, kaschiert oder verformt werden. Schließlich wurde auch festgestellt, daß mit ihnen Aromastoffe von Nahrungsmitteln, wenn die Folien bzw. Folienschläuche zur Verpackung von Nahrungsmitteln verwendet werden, ausgezeichnet konserviert werden.

Folien bzw. Folienschläuche gemäß der vorliegenden Erfindung sind insbesondere als eßbare Darmhüllen von Wurstwaren, als Verpackungsmaterial für nicht-hygroskopische, pulverige Produkte, wie Kaffee, Tee und Gewürze, oder fetthaltige Produkte, wie Schmalz, Talg und fette Öle, sowie für Tabletten und aromahaltige trockene Produkte, als Samenbänder und Klebebänder und zur Kaschierung von Papier verwendbar.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

Herstellungs- und Verwendungsbeispiele

1. Verpackungsfolie für gemahlenen Kaffee

Auf 100 g gekörntes Caseinpulver (Korngröße bis 0,5 mm) wurde eine 5°C kalte Lösung, bestehend aus 28 g Essigsäure (98%ig), 180 g Glycerin und 450 g entionisiertem Wasser, unter ständiger Bewegung der Caseinkörner in einer Mischtrommel aufgesprüht und unter Bewegung mindestens 90 min quellengelassen. Hier-
nach wurde die erhaltene Mischung bei 75 bis 80°C im Extruder plastifiziert und durch einen Spalt von 1,1 × 400 mm ausgetragen, bevor das extrudierte Material bei 30 bis 35°C zur Glättung um 1/15 seiner Länge verlängert bzw. vorgereckt wurde. Anschließend wurde das durch Recken geglättete Folienband auf ein kontinuierlich laufendes, endloses Edelstahlband aufgebracht und die Folie bei einer Temperatur von 1°C mit einer Lösung aus 100 g Glycerin, 50 g Calciumacetat, 9 g Calciumhydroxid, 40 g Tannin, 50 g Ammoniumhydroxid (30%ig) und entionisiertem Wasser (ad 1000 g) gehärtet bzw. verfestigt. Schließlich wurde die Folie auf dem Edelstahlband mit einem Luftstrom von 30 bis 35°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 bis 70% bis zu

einem Wassergehalt von 25% getrocknet, die Folie vom Edelstahlband abgezogen und nochmals um 1/50 seiner Länge nachgereckt.

Die erhaltene Folie wurde zu einem offenen Beutel geformt, die unbehandelte Seite wurde verschweißt und der gemahlene Kaffee wurde eingefüllt, wonach die Öffnung ebenfalls verschweißt wurde.

2. Verpackungsfolie für Tabletten und Dragees

Auf 1000 g gekörntes Caseinpulver (Korngröße bis 0,2 mm) wurde eine 8°C kalte Lösung aus 30 g Essigsäure (98%) 120 g Glycerin und 500 g entionisiertem Wasser unter ständigem Bewegen der Caseinkörner in einer Mischtrommel aufgesprüht und unter Bewegung mindestens 60 min quellengelassen. Die so erhaltene Mischung wurde bei 70 bis 75°C im Extruder plastifiziert und durch einen Spalt von 0,7 × 400 mm ausgetragen. Zur Glättung wurde das Folienband bei 30 bis 35°C um 1/20 seiner Länge gereckt (vorgereckt) und anschließend wurde das geglättete Folienband auf ein kontinuierlich laufendes, endloses Edelstahlband aufgebracht. Um die Folie zu härten (verfestigen), wurde sie mit einer 3°C kalten Lösung aus 100 g Glycerin, 40 g Calciumacetat, 9 g Calciumhydroxid, 30 g Tannin, 40 g Ammoniumhydroxid (30%ig) und entionisiertem Wasser (ad 1000 g) vollflächig besprüht. Nach erfolgter Besprühung wurde die Folie auf dem Edelstahlband mit einem Luftstrom von 30°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 bis 70% bis zu einem Wassergehalt von 20% getrocknet. Hiernach wurde die Folie vom Edelstahlband abgezogen und um 1/100 seiner Länge nachgereckt.

Die erhaltene Folie wurde in Behältnisse nach Form und Größe der zu verpackenden Tabletten und Dragees oder Kapseln gezogen, mit den Tabletten, Dragees oder Kapseln gefüllt und mit einer Deckfolie, z. B. aus Papier, verschweißt, wobei die angegebene Folienseite nach außen zeigte.

3. Herstellung von Samenfolien

Eine Folie wurde wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, daß anstelle von Tabletten, Dragees oder Kapseln Samen in die Behältnisse eingefüllt und mit einer ebenen Deckfolie aus Papier versehen verschweißt wurden.

4. Herstellung abwaschbarer Tapeten

Auf 1000 g gekörntes Casein (Korngröße 0,3 mm) wurde eine 5°C kalte Lösung aus 25 g Essigsäure (28%ig), 300 g Glycerin und 400 g entionisiertem Wasser unter ständiger Bewegung der Caseinkörner in einer Mischtrommel aufgesprüht und unter Bewegung 80 min quellengelassen. Hiernach wurde die quellengelassene Mischung bei 80 bis 85°C im Extruder plastifiziert und durch einen Spalt von 0,8 × 400 mm ausgetragen. Zur Glättung des Folienbandes wurde es um 1/20 seiner Länge bei 30 bis 35°C vorgereckt und anschließend auf ein kontinuierlich laufendes, endloses Edelstahlband aufgebracht. Hiernach wurde die Folie mit einer Härtnungslösung von 2°C aus 150 g Glycerin, 30 g Calciumacetat, 8 g Calciumhydroxid, 20 g Kaliumaluminiumsulfat, 30 g Ammoniumhydroxid (30%ig) und entionisiertem Wasser (ad 1000 g) verfestigt. Nach der Besprühung wurde die Folie auf dem Edelstahlband mit einem Luftstrom von 30°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 bis 70% bis zu einem Wassergehalt von 25%

getrocknet, vom Edelstahlband abgezogen und um 1/80 seiner Länge nachgereckt.

Mit der erhaltenen Folie wurden Tapeten kaschiert. Diese lassen sich mit Wasser oder wäßrigen Lösungen von Fleckensalz säubern, weswegen sich der Einsatz dieser Tapeten in stark frequentierten Räumen oder Küchen anbietet.

5. Herstellung von Glanzetiketten

Eine Folie wurde wie in Beispiel 4 beschrieben hergestellt und auf Papieretiketten aufkaschiert. Diese Etiketten konnten bei Wiederverwendung von den Behältnissen, auf die sie aufgeklebt waren, von diesen wie normale Papieretiketten abgelöst werden.

6. Herstellung eines Darmfolienschlauches

Auf 1000 g gekörntes Caseinpulver (Korngröße bis 0,1 mm, wurde eine Lösung (15°C) aus 35 g Essigsäure (28%), 220 g Glycerin und 450 g entionisiertem Wasser unter ständiger Bewegung der Caseinkörner in einer Mischtrommel aufgesprüht und unter Bewegung mindestens 40 min quellengelassen. Die gequollene Mischung wurde bei 85 bis 90°C im Extruder plastifiziert und durch ein Ringdüsenwerkzeug (Spaltdurchmesser: 0,3 mm, Ringdüsendurchmesser: 50 mm) vertikal ausgetragen. Der extrudierte Folienschlauch wurde mit einer auf 0°C gekühlten Lösung aus 130 g Glycerin, 50 g Calciumacetat, 9 g Calciumhydroxid, 490 g entionisiertem Wasser, 50 g Ammoniumhydroxid (30%) und Kochsalz (bis zur Sättigung) behandelt. Hiernach wurde der Folienschlauch 10 min lang in einem kaltbetrieblenen Räucherschrank (30 bis 35°C, aushärten gelassen und anschließend um 1/100 seiner Länge zur Erhöhung der Fertigkeit gereckt.

Zur Fertigung von Würsten wurde der so erhaltene Folienschlauch mit Wasser benetzt und auf die Vorrichtung eines Wurstfüllautomaten, wie er bei der Wurstherstellung herkömmlich verwendet wird, aufgezogen, Wurst wurde eingefüllt und Würste wurden herkömmlich fertiggestellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Folie oder eines Folienschlauchs aus Casein, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die folgenden Stufen umfaßt:

- Vermischen einer wäßrigen Lösung, enthaltend mindestens eine teilweise flüchtige Carbonsäure, mindestens einen Weichmacher sowie entionisiertes Wasser, mit Casein, und Quellenlassen der Mischung;
- Verformen der in a) erhaltenen gequollenen Mischung bei Temperaturen von 60°C bis 100°C zu einer Folie oder einem Folienschlauch;
- Verfestigen der Folie oder des Folienschlauchs durch Behandeln mit einer wäßrigen Härtnungslösung und gegebenenfalls durch kalte Räucherung; und
- Trocknen der Folie oder des Folienschlauchs.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vermischen in Stufe a) durch Aufsprühen der wäßrigen Lösung auf das Casein erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-

kennzeichnet, daß die Mischung in Stufe a) 30 min bis 90 min, vorzugsweise etwa 60 min, quellengelassen wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäure Essigsäure, Ameisensäure und/oder Propionsäure verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonsäure Essigsäure verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfestigen in Stufe c) entweder durch Behandeln mit einer wäßrigen Härtungslösung, enthaltend entionisiertes Wasser, Ammoniumhydroxid, Calciumacetat und mindestens einen Gerbstoff, oder durch Behandeln mit einer wäßrigen Härtungslösung, enthaltend entionisiertes Wasser, Ammoniumhydroxid und Calciumacetat, und durch anschließende kalte Räucherung durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als wäßrige Härtungslösung eine Lösung, enthaltend 3 bis 6 Gew.-% 30%iges Ammoniumhydroxid, 2 bis 6 Gew.-% Calciumacetat und 2 bis 5 Gew.-% Gerbstoff verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Gerbstoff Glutardialdehyd, ein Alaun oder ein pflanzlicher Gerbstoff oder Gemisch davon verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der pflanzliche Gerbstoff aus der Gruppe der Tannine ausgewählt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Härtungslösung weiterhin Glycerin und Calciumhydroxid enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Härtungslösung weiterhin 5 bis 15 Gew.-% Glycerin und 0,05 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,1 Gew.-%, Calciumhydroxid enthält.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Härtungslösung mit einer Temperatur von nicht mehr als 30°C, vorzugsweise von 0 bis etwa 5°C, verwendet wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Weichmacher ein Polyalkohol, vorzugsweise Glycerin, verwendet wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung in Stufe a) eine Temperatur von 0 bis 20°C aufweist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als wäßrige Lösung in Stufe a) eine Lösung, enthaltend 21 g bis 100 g der Carbonsäure(n), 100 g bis 300 g Weichmacher und 400 g bis 500 g entionisiertes Wasser, pro 1000 g Casein, verwendet wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Casein Caseinpulver, vorzugsweise mit einer Korngröße von 0,1 bis 1 mm, verwendet wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß Caseinpulver mit einem Wassergehalt von 10 bis 12% verwendet wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie oder der

Folienschlauch in Stufe d) bis zu einem Wassergehalt von 20 bis 25% getrocknet werden.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie während des Trocknens in Stufe d) auf ein Edelstahlband aufgebracht wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie mit einer Wandstärke von 0,1 bis 1 mm und der Folienschlauch mit einer Wandstärke von 0,1 bis 0,3 mm hergestellt wird.

21. Folie oder Folienschlauch aus Casein, erhältlich durch ein Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20.

22. Verwendung der Folie oder des Folienschlauchs aus Casein nach Anspruch 21 als eßbare Darmhülle von Wurstwaren, Verpackungsmaterial für nicht-hygroskopische, pulverige oder fetthaltige Produkte, sowie für Tabletten und aromahaltige trockene Produkte, bei der Herstellung von Samenbändern und Klebebändern und zur Kaschierung von Papier.

- Leerseite -



US005681517A

United States Patent [19]

Metzger

[11] **Patent Number:** **5,681,517**
 [45] **Date of Patent:** **Oct. 28, 1997**

[54] **METHOD OF PRODUCING CASEIN FILM**[75] **Inventor:** **Wolfgang Metzger, Weimar, Germany**[73] **Assignee:** **Doxa GmbH, Wiehe, Germany**[21] **Appl. No.:** **534,457**[22] **Filed:** **Sep. 27, 1995**[51] **Int. Cl.⁶** **B29C 47/00; C08L 89/00**[52] **U.S. Cl.** **264/202; 106/124.2; 264/211.11**[58] **Field of Search** **264/202, 211.11, 264/177.11; 106/150.1, 139.3, 147.5, 147.1, 124.2**[56] **References Cited****U.S. PATENT DOCUMENTS**

1,027,122	5/1912	Goldsmith	106/147.6
2,297,959	10/1942	Heckel	106/147.1
2,399,084	4/1946	Watson	264/202
2,512,674	6/1950	Peterson	264/202
3,615,715	10/1971	Mullen	264/202
4,002,485	1/1977	Hammer et al.	
4,666,750	5/1987	Hammer et al.	
4,930,545	6/1990	Hammer et al.	
4,957,675	9/1990	Oelsner	264/202
5,358,784	10/1994	Hammer et al.	

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

0247437	12/1987	European Pat. Off.
0400484	12/1990	European Pat. Off.

0502431	9/1992	European Pat. Off.
3643199	6/1988	Germany
92060B51	5/1978	Japan
92045786	4/1990	Japan

OTHER PUBLICATIONS

"Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie," Band 11 (Verlage Chemie, 1976) (in German) pp. 195, 199, 354 and 675-677.

Primary Examiner—Mathieu D. Vargot*Attorney, Agent, or Firm*—Rothwell, Figg, Ernst & Kurz[57] **ABSTRACT**

A method of producing a casein film, in the form of a planar film or a film tube, by mixing an aqueous solution containing at least one partly volatile carboxylic acid, at least one plasticizer and deionized water, with casein, and causing the mixture to swell, deforming the swollen mixture at temperatures of from 60° C. to 100° C. to obtain a film or a film tube; solidifying the film or film tube by treatment with an aqueous hardening solution and, optionally, by cold-smoking, and drying the film or film tube. The films have excellent packaging characteristics and are biodegradable. They are especially suited for use as edible sausage casings, packaging material for non-hygroscopic, powdery or fat-containing products, for packaging tablets and aromatic dry products, in the production of seed strips and adhesive tapes, and for lining paper.

24 Claims, No Drawings

METHOD OF PRODUCING CASEIN FILM

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Technical Field

The present invention relates to a method of producing a casein film for use, for example, as packaging material.

2. Description of the Background Art

Films are used in many industrial fields, for instance, for sealing purposes, as electric insulation, as carrier materials for functional layers and, in particular, as packaging material. As packaging material, films are used for packaging foodstuffs and luxury food as well as non-food articles. Sacks, bags, tubes and sachets are typically made from flat or tubular films, and cans, cups and dishes are produced from thicker films in a deep-drawing process. Films are also used in various applications as shrinkage films, skin packages or as bands or rip bands (Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie, Vol. 11, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1976, 2nd edition).

Films can be produced from a wide variety of raw materials, such as cellulose hydrate (cellophane), cellulose esters of organic monocarboxylic acids, low-density polyethylene, polypropylene, polyisobutylene, polystyrene, polyvinyl chloride (rigid PVC films and flexible PVC films), polyvinylidene chloride, polyvinyl fluoride, polytetrahalogenethylene, polymethylmethacrylate, polyamide, polyester, polycarbonate, polysulfone and polyimide. These films have varying characteristics, so that they can be used for packaging a wide variety of different articles under different conditions. For instance, untreated cellophane is glass-clear, glossy, has a high water vapor permeability, is unstable with water, but resistant to fat and oil, not sealable, adherent, odorless and tasteless. Cellophane can be used for packaging foodstuffs, and it is preferably used when protection against dust and contact is required. On the other hand, flexible PVC films are, among other things, resistant to initial tearing and further tearing, embossable, resistant to most inorganic and organic chemicals, highly resistant to ageing, largely resistant to water, light and weather, and they have a low gas and water vapor permeability. Flexible PVC films are therefore especially suited for use as packaging films, constructional films, cover films and for improving wooden surfaces.

Production methods for such films can fundamentally be subdivided into two method groups: (1) production by casting and spinning methods on the one hand and (2) production by thermoplastic methods on the other hand. In a casting and spinning method, raw materials are dissolved in a suitable solvent and passed through a slot-like die to form a film. In a thermoplastic deformation process the starting material in its plastic state is molded into a film under heat and by applying force. This can be done by rolling, injecting, blowing, melting and stretching. A thermoplastic deformation is advantageous, as it is suited for the production of films of any desired thickness, and especially for very thin films. A thermoplastic deformation is possible when the raw materials that are employed have a sufficiently wide plastic range between room temperature and decomposition temperature, or when they can be processed from the melt. Details concerning the production of films by thermoplastic deformation are described in Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Vol. 11, pages 675-677, Verlag Chemie Weinheim/Bergstraße, 1976, 4th edition.

A reduction of the amount of film waste is highly desirable in view of environmental issues. The weight proportion

of films in household refuse is about 1% to 2%. Especially in recent times, attempts have been made to replace films of synthetic and/or environmentally harmful raw materials by biodegradable films, preferably based on a natural product.

A packaging material for foodstuffs and luxury food of decayable porous material is, for instance, known from DE-A-3643199. At least part of the inner wall of the packaging has provided thereon, for sealing purposes, at least two different fat-based impregnations of which at least one is a primer and at least another one a continuous cover glaze, at least one cover glaze being free of saccharose. In a special embodiment the cover glaze contains a finely divided solid material which may consist, at least partly, of casein.

It is an object of the present invention to provide a method for producing a film material which contains, as the main component, a natural and ecologically harmless material that is biodegradable and suited for use as a packaging material in a very wide variety of applications.

SUMMARY OF THE INVENTION

The foregoing and other objects are achieved according to the invention by a method for producing a casein film. The method comprises the steps of:

- a) providing a swollen aqueous mixture of a partly volatile carboxylic acid, a plasticizer and casein;
- b) forming the swollen mixture to obtain a film;
- c) solidifying the film by treatment with an aqueous hardening solution; and
- d) dehydrating the film.

A preferred method according to the invention comprises the following steps:

- a) preparing an aqueous mixture containing a partly volatile carboxylic acid, a plasticizer, deionized water and casein, and causing the mixture to swell;
- b) forming the swollen mixture obtained in step (a) at temperatures of from 60° C. to 100° C. to obtain a film of a desired shape;
- c) solidifying the film by treatment with an aqueous hardening solution and, optionally, by cold-smoking; and
- d) drying the film to a desired final moisture content.

The film may be prepared (formed) into any desired shape, for example, extruded as a planar film sheet or in the form of a tube.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

Casein is a prevalent protein component in milk and can easily be obtained by skimming milk to a fat content of from 0.05 to 0.2%, mixing the milk preheated to 45° C. with acids (sulfuric acid, lactic acid, hydrochloric acid) and setting it to a pH value of 4.6 (the isoelectric point of the casein), whereupon casein (acid casein) coagulates thereby becoming separable. Rennet casein is precipitated with the aid of rennet ferments at about 35° C. to 37° C., often by adding calcium chloride. After separation of the solid components from the liquid components (whey), casein is subjected to various washing and drying processes by pressing and is finally dried at 50° C. to 80° C. until the water content becomes less than 10%. For example, it is possible to isolate about 1 kg of casein from 30 liters of skimmed milk by employing this method. Details about the production or isolation of casein can be found in Ind. Ing. Chem. 44, 1257-1268 (1952). Hence, casein is generally available as a starting material for the method of the invention.

Both acid casein and rennet casein are suited for use in the present invention.

Casein powder having a grain size of 0.1 to 1 mm, preferably 0.2 to 0.5 mm, is preferably used as the starting material. In an especially preferred embodiment of the present invention, it has a water content of from 10 to 12%.

An aqueous mixture which contains at least one partly volatile carboxylic acid, at least one plasticizer, deionized water and casein in step (a) of the method of the invention contains, as the carboxylic acid, preferably acetic acid, formic acid and/or propionic acid, with acetic acid being especially preferred. A polyhydric alcohol, preferably glycerol, is for example employed as the plasticizer. In a preferred embodiment of the method of the invention, the aqueous mixture contains 21 to 100 g carboxylic acid(s), 100 to 300 g plasticizer and 400 to 500 g deionized water, per 1000 g casein. Temperatures of from 0° C. to 20° C. for the aqueous solution are especially preferred.

Preferably, an aqueous solution containing carboxylic acid and plasticizer is prepared in deionized water, following which the casein is admixed therewith. It is advantageous to keep the casein in a continuously moving state. This can be accomplished, for example, by stirring casein powder in a blending drum, or by placing casein on a moving conveyor belt while the aqueous solution is being sprayed thereon. The resultant mixture of casein and aqueous solution is caused to swell in step (a) of the method of the invention for 30 to 90 minutes, preferably for about 60 minutes. The swollen mixture is then deformed at temperatures of 60° C. to 100° C., preferably 80° C. to 90° C. to obtain a film or film tube. The swollen mixture is preferably extruded through a gap of any desired thickness, depending on the intended use of the resultant film. For instance, wall thicknesses can be set on an extruder for planar films of from 0.1 to 1 mm and for film tubes of from 0.1 to 0.3 mm.

The film or film tube obtained in step (b) of the method of the invention is solidified in step (c) of the method of the invention by treatment with an aqueous hardening solution and, optionally, by cold-smoking. The following two aqueous hardening solutions are preferred: (1) An aqueous solution containing deionized water, ammonium hydroxide, calcium acetate and at least one tanning agent; and (2) an aqueous solution containing deionized water, ammonium hydroxide and calcium acetate. Since the latter does not contain a tanning agent, the film or film tube must subsequently be cold-smoked when the film or film tube is solidified.

An aqueous solution containing 3 to 6% by weight of 30% ammonium hydroxide, 2 to 6 by weight of calcium acetate and 2 to 5% by weight of tanning agent is especially suited as the aqueous hardening solution containing the tanning agent. Tanning agents that are preferred according to the invention are glutardialdehyde, alum, preferably aluminum potassium bisulfate and, vegetable tanning agents, such as tannins. Tanning agents can be used individually or as a mixture thereof.

Both the aqueous hardening solution containing a tanning agent and the aqueous hardening solution without tanning agent may additionally contain glycerol and/or calcium hydroxide. Glycerol is preferably added in an amount of from 5 to 15% by weight of the aqueous hardening solution and calcium hydroxide in an amount of from 0.05 to 0.1% by weight, in particular 0.1% by weight. Each of the aqueous hardening solutions is preferably used at a temperature of not more than 30° C., in particular of from 0° C. to about 5° C.

To prevent deformation or undulation possibly caused by stresses building up during the drying process when the film is dried in step (d) of the inventive method, the film is preferably placed on a stainless steel strip during drying. Furthermore, the film is somewhat post-stretched by being placed on the stainless steel strip, resulting in an even better solidification of the film.

Drying of the film in step (d) should preferably be carried out to a point where the water content of the film or film tube reaches 20 to 25%.

Preferably, a planar film is produced with a wall thickness of 0.1 to 1 mm, and a film tube is produced with a wall thickness of 0.1 to 0.3 mm in the inventive method.

The films or film tubes of casein which can be obtained in the method of the invention are especially advantageous because of their great strength and biodegradability. Furthermore, the films or film tubes have a good transparency and can be sealed at one side, laminated or deformed. Finally, it has been discovered that, when the films or film tubes are used for packaging foodstuffs, aromatic substances of foodstuffs can be preserved with excellent results.

Films or film tubes according to the present invention can be used as edible sausage casings, as packaging material for non-hygroscopic powdery products, such as coffee, tea and spices, for fat-containing products, such as lard, tallow and fatty oils, for packaging tablets and aromatic dry powders, as seed strips and adhesive tapes and for lining paper.

The following examples will explain the present invention:

EXAMPLES OF PRODUCTION AND USE

1. Packaging film for ground coffee.

A 5° C. cold solution consisting of 28 g acetic acid (98%), 180 g glycerol and 450 g deionized water was sprayed onto 100 g of granular casein powder (grain size up to 0.5 mm) under constant movement of the casein grains in a blending drum and caused to swell under movement for at least 90 minutes. The resulting mixture was then plasticized in an extruder at 75° C. to 80° C. and discharged through a gap of 1.1×400 mm before the extruded material was extended or prestretched at 30° C. to 35° C. for smoothing purposes by 1/5 of its length. The film strip smoothed by the stretching action was then placed on a continuously running, endless stainless-steel strip, and the film was hardened or solidified at a temperature of 1° C. with a solution of 100 g glycerol, 50 g calcium acetate, 9 g calcium hydroxide, 40 g tannin, 50 g ammonium hydroxide (30%) and deionized water (ad 1000 g). Finally, the film was dried on the stainless steel strip with an air current of 30° C. to 35° C. and at a relative humidity of air of 60 to 70% to a water content of 25%, the film was removed from the stainless steel strip and stretched once again by 1/5 of its length.

The resultant film was formed into an open bag, the untreated side was sealed, and ground coffee was filled into the bag, whereupon the opening was also sealed.

2. Packaging film for tablets, dragees and capsules.

A 8° C. cold solution consisting of 30 g acetic acid (98%), 120 g glycerol and 500 g deionized water was sprayed onto 1000 g of granular casein powder (grain size up to 0.2 mm) under constant movement of the casein grains in a blending drum and caused to swell under movement for at least 60 min. The resulting mixture was plasticized in an extruder at 70° C. to 75° C. and discharged through a gap of 0.7×400 mm. For smoothing purposes the film strip was stretched (prestretched) at 30° C. to 35° C. by 1/5 of its length and the smoothed film strip was then placed on a continuously

running, endless stainless-steel strip. To harden (solidify) the film, a 3° C. cold solution of 100 g glycerol, 40 g calcium acetate, 9 g calcium hydroxide, 30 g tannin, 40 g ammonium hydroxide (30%) and deionized water (ad 1000 g) was sprayed over the entire surface of the film. After the spraying action had been completed, the film was dried on the stainless steel strip with an air current of 30° C. and at a relative humidity of air of 60 to 70% to a water content of 20%. The film was then removed from the stainless steel strip and post-stretched by $\frac{1}{100}$ of its length.

The resultant film was drawn into containers corresponding to the shape and size of the tablets, dragees or capsules to be packaged, filled with the tablets, dragees or capsules, and sealed to a cover film, of, for example, paper, with the pre-tanned film side being oriented to the outside.

3. Production of seed films.

A film was produced in the manner described in Example 2, except that instead of tablets, dragees or capsules, seeds were filled into the containers and sealed by a planar cover film of paper.

4. Production of washable wallpapers.

A 5° C. cold solution consisting of 25 g acetic acid (28%), 300 g glycerol and 450 deionized water was sprayed onto 1000 g of granular casein powder (grain size: 0.3 mm) under constant movement of the casein grains in a blending drum and caused to swell under movement for 80 min. The swollen mixture was then plasticized in an extruder at 80° C. to 85° C. and discharged through a gap of 0.8×400 mm. For smoothing purposes the film strip was pre-stretched at 30° C. to 35° C. by $\frac{1}{20}$ of its length and subsequently placed on a continuously running, endless stainless-steel strip. The film was then solidified with a hardening solution, at 2° C., consisting of 150 g glycerol, 30 g calcium acetate, 8 g calcium hydroxide, 20 g aluminum potassium bisulfate, 30 g ammonium hydroxide (30%) and deionized water (ad 1000 g). After the spraying action the film was dried on the stainless steel strip with an air current of 30° C. and at a relative humidity of air of 60% to 70% to a water content of 25%, the film was removed from the stainless steel strip and post-stretched by $\frac{1}{50}$ of its length.

Wallpapers were laminated with the resultant film. The wallpapers can be cleaned with water or aqueous solutions of a stain removing salt, so as to provide a product having excellent properties for use in bathrooms or kitchens.

5. Production of glossy labels.

A film was produced in the manner described in Example 4 and laminated onto paper labels. Being reused the labels could be removed from the containers to which they were stuck, just like normal paper labels.

6. Production of a film tube for casings.

A solution (15° C.) consisting of 35 g acetic acid (28%), 220 g glycerol and 450 g deionized water was sprayed onto 1000 g of granular casein powder (grain size up to 0.1 mm) under constant movement of the casein grains in a blending drum and caused to swell under movement for at least 40 min. The swollen mixture was plasticized in an extruder at 85° C. to 90° C. and vertically discharged through a ring die (gap diameter: 0.3 mm, ring die diameter: 50 mm). The extruded film tube was treated with a solution cooled to 0° C. and consisting of 130 g glycerol, 50 g calcium acetate, 9 g calcium hydroxide, 400 g deionized water, 50 g ammonium hydroxide (30%) and common (table) salt (up to saturation). The film tube was then cured in a cold-operated smoke chamber (30° C. to 35° C.) for 10 min and subsequently stretched by $\frac{1}{100}$ of its length to increase its strength.

For making sausages the resultant film tube was wetted with water and pulled onto the device of an automatic

sausage filling apparatus as conventionally used in the making of sausages. Sausage was filled into the casing, and sausages were made in the conventional manner.

I claim:

1. A method of producing a casein film, comprising:

- a) providing a swollen aqueous mixture of a partly volatile carboxylic acid, a plasticizer and casein;
- b) forming the swollen mixture to obtain a film;
- c) solidifying the film by treatment with an aqueous hardening solution; and
- d) dehydrating the film.

2. A method according to claim 1, wherein the aqueous mixture is prepared by spraying an aqueous solution of carboxylic acid and plasticizer in deionized water onto casein solids.

3. The method according to claim 1, wherein the mixture in step (a) is permitted to swell for 30 minutes to 90 minutes.

4. The method according to claim 1, wherein the carboxylic acid is a member selected from the group consisting of acetic acid, formic acid and propionic acid.

5. The method according to claim 2, wherein the carboxylic acid comprises acetic acid.

6. The method according to claim 1, wherein the solidifying step (c) comprises treating the film with an aqueous hardening solution containing deionized water, ammonium hydroxide, calcium acetate and a tanning agent.

7. The method according to claim 1, wherein the solidifying step (c) comprises treating the film with an aqueous hardening solution containing deionized water, ammonium hydroxide and calcium acetate, followed by cold-smoking the film.

8. The method according to claim 6, wherein the aqueous hardening solution comprises 3 to 6% by weight of 30% ammonium hydroxide, 2 to 6% by weight of calcium acetate and 2 to 5% by weight of tanning agent.

9. The method according to claim 6, wherein the tanning agent comprises glutardialdehyde, an alum, or a vegetable tanning agent.

10. The method according to claim 9, wherein the vegetable tanning agent is a tannin.

11. The method according to claim 6, wherein the aqueous hardening solution further comprises glycerol and calcium hydroxide.

12. The method according to claim 11, wherein the aqueous hardening solution comprises 5 to 15% by weight of glycerol and 0.05 to 0.1% by weight of calcium hydroxide.

13. The method according to claim 1, wherein the film is treated with an aqueous hardening solution at a temperature of not more than 30° C.

14. The method according to claim 1, wherein the plasticizer comprises a polyhydric alcohol.

15. The method according to claim 1, wherein the plasticizer comprises glycerol.

16. The method according to claim 1, wherein the aqueous mixture comprises 21 g to 100 g of carboxylic acid, 100 g to 300 g plasticizer and 400 g to 500 g deionized water, per 1000 g of casein.

17. The method according to claim 1, wherein the film is dried in step (d) to a water content of 20 to 25%.

18. The method according to claim 1, wherein drying step (d) further comprises placing the film on a stainless steel strip.

19. The method according to claim 1, wherein the film is formed as a planar film with a thickness of from 0.1 to 1 mm.

20. The method according to claim 1, wherein the film is formed as a film tube with a wall thickness of from 0.1 to 0.3 mm.

21. A method of preparing a casein film, comprising:
providing an aqueous solution of a partly volatile car-
boxylic acid and a plasticizer in deionized water;
contacting particulate casein solids with the aqueous
solution to swell the casein;
forming the swelled casein into a film;
hardening the film by contacting the film with a hardening
solution; and

dehydrating the hardened film to a preselected final moisture content.

22. The method according to claim 21, wherein the aqueous solution has a temperature of from 0° C. to 20° C.

23. The method according to claim 21, wherein the particulate casein solids comprise a casein powder having a grain size of 0.1 to 1 mm.

24. The method according to claim 23, wherein the casein powder has a water content of from 10 to 12%.

* * * * *